


# BEST AVAILABLE COPY


 Eur päisches Patentamt  
 European Patent Office  
 Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 124 815**  
**A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84104534.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 11 D 3/00

C 11 D 1/72, C 23 G 5/00

(22) Anmeldetag: 21.04.84

# BEST AVAILABLE COPY

(30) Priorität: 02.05.83 DE 3315951

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
14.11.84 Patentblatt 84/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Schmid, Karl, Dr.  
Stifterstrasse 10  
D-4020 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: Baumann, Horst, Dr.  
Vogelwarte 17  
D-5653 Leichlingen(DE)

(72) Erfinder: Geke, Jürgen, Dr.  
Stoffeler Damm 108  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: Germscheid, Hans-Günther, Dr.  
Dachsring 12  
D-4033 Hesel(DE)

(72) Erfinder: Lüdecke, Werner  
Naheweg 17  
D-4006 Erkrath 2(DE)

(72) Erfinder: Piorr, Robert, Dr.  
Kieselei 12  
D-4030 Ratingen(DE)

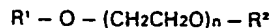
(72) Erfinder: Rossmann, Christian  
Kolpingstrasse 3  
D-4018 Langenfeld(DE)

(72) Erfinder: Scharf, Rolf  
Knippratherstrasse 27  
D-4019 Monheim(DE)

(72) Erfinder: Schlüssler, Hans-Jochaim, Dr.  
Am Mühlenbusch 43  
D-5657 Haan(DE)

(54) Verwendung von Polyglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln.

(57) Polyethylenglykolether der Formel I,



(I)

in der R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 12 bedeutet, werden als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel eingesetzt.

EP 0 124 815 A2

Düsseldorf, den 6.6.1984  
Henkelstraße 67

0124815

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

Dr. Gla/Pr

Patentanmeldung D 6859 EP

Anm.-Nr. 84 104 534.7

"Verwendung von Polyglykolethern als schaumdrückende  
Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von endgruppenver-  
schlossenen Alkylpolyethylenglykolethern als schaumdrücken-  
5 de Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln.

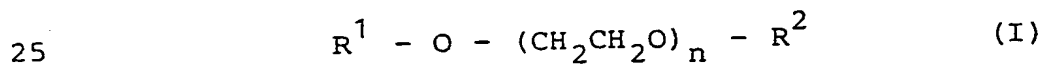
Für die Verwendung in Gewerbe und Industrie bestimmte  
wässrige Reinigungsmittel, insbesondere solche für die  
Reinigung von Metall-, Glas- und Keramik und Kunststoff-  
oberflächen enthalten in der Regel Substanzen, die in der  
10 Lage sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegen-  
zuwirken. Der Einsatz von schaumdrückenden Zusätzen ist in  
den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den Sub-  
straten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich an-  
sammelnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken.  
15 Daneben kann die Verwendung von Antischaummitteln auch  
aufgrund der Tatsache erforderlich sein, daß die Reini-  
gungsmittel selbst Bestandteile enthalten, die unter den  
vorgegebenen Arbeitsbedingungen zu unerwünschter Schaum-  
bildung Anlass geben, beispielsweise Aniontenside oder bei  
20 Arbeitstemperatur schäumende nichtionische Tenside.

Als schaumdrückende Zusätze werden seit langem Anlage-  
rungsprodukte von Alkylenoxiden an organische Verbin-  
dungen, die - vorzugsweise mehrere - reaktive Wasser-  
stoffatome im Molekül besitzen, mit gutem Erfolg einge-  
25 setzt. Hier haben sich insbesondere Anlagerungsprodukte  
von Propylenoxid an aliphatische Polyalkohole (siehe  
DE-PS 1 280 455 und DE-PS 1 621 592) und an aliphatische  
Polyamine (siehe DE-PS 1 289 597 und DE-PS 1 621 593)  
sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylen-

...

- oxid an aliphatische Polyamine, insbesondere Ethylen-  
diamin (siehe DE-PS 1 944 569), in der Praxis bewährt.  
Diese Alkylenoxidanlagerungsprodukte besitzen neben  
einer guten schaumdrückenden Wirkung auch die für die  
5 Anwendung in gewerblichen und industriellen Reinigungs-  
mitteln zumeist erforderliche Alkalistabilität. Die  
Verbindungen dieser Klasse sind jedoch nicht hinreichend  
biologisch abbaubar, um den geltenden gesetzlichen Vor-  
schriften (RVO zum Waschmittelgesetz) zu genügen.
- 10 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde,  
schaumdrückende Substanzen aufzufinden, deren anwendungs-  
technische Eigenschaften denen der Mittel des bekannten  
Standes der Technik zumindest gleichkommen und die  
darüber hinaus auch noch die geforderte biologische  
15 Abbaubarkeit besitzen. Die Lösung dieser Aufgabe  
geht von der Erkenntnis aus, daß bestimmte, im folgenden  
definierte, endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte  
des Ethylenoxids an längerkettige aliphatische Alkohole  
in der Lage sind, die gestellten Anforderungen, sowohl  
20 im Hinblick auf die anwendungstechnische Brauchbarkeit  
als auch im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit,  
zu erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Poly-  
ethylenglykolethern der Formel I,



- in der  $R^1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-  
rest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  
 $R^2$  einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $n$   
eine Zahl von 7 bis 12 bedeutet, als schaumdrückende  
30 Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.

...

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Polyglykolether der Formel I können die Fettalkohole n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, n-Octadecen-9,10-ol (Oleylalkohol) und  
5 Oxoalkohole der genannten Kohlenstoffzahl einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylpolyethylenglykolether setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole mit Ethylen-  
10 oxid im Molverhältnis von 1 : 7 bis 1 : 12 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten  
15 alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylhalogeniden durchgeführt, beispielsweise mit n-Butyliodid, sec.-Butyl-  
20 bromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid, n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid und n-Octylchlorid. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.

25 Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolether nach den gesetzlichen Bestimmungsmethoden liegt bei über 80 % BiAS-Abnahme.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung werden  
30 Polyglykolether der Formel I eingesetzt, in der n eine Zahl von 8 bis 10 bedeutet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der R<sup>2</sup> = n-Butyl und n = 9 ist.

...

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Polyglykolether der Formel I in Kombination mit Polyethy-  
lenglykolethern eingesetzt, wie sie durch Anlagerung von  
4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an 1 Gewichtsteil  
5 Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 900 bis  
1200 und anschließende Veretherung der freien Hydroxyl-  
gruppen mit Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Kohlenstoff-  
atomen erhältlich sind.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der endgruppen-  
10 verschlossenen Polyglycerinpolyglykolether fällt bei der  
großtechnischen Glycerinherstellung als Destillations-  
rückstand an. Es handelt sich dabei um Gemische aus  
höhermolekularen Kondensationsprodukten des Glycerins,  
bevorzugt aus solchen mit 2 bis 10 Glycerinresten im  
15 Molekül. Diese Polyglycerine sind durch ihre Hydroxyl-  
zahl charakterisiert, die in der Regel zwischen 900 und  
1200 liegt. Entsprechende Polyglycerine können auch  
auf synthetischem Weg erhalten werden, beispielsweise  
durch längeres Erhitzen von Glycerin auf 220 bis 240 °C  
20 in Gegenwart von Ätzalkali, vorzugsweise in Schutzgas-  
atmosphäre, und Abdestillieren des bei der Kondensation  
gebildeten Wassers.

Zur Herstellung der endgruppenverschlossenen Polyglycerin-  
polyglykolether setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend  
25 beschriebenen Polyglycerine mit Ethylenoxid im Gewichts-  
verhältnis von 1 : 4 bis 1 : 20 um und verethert an-  
schließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen  
Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid und die  
Veretherung der Hydroxylgruppen mit Alkylhalogeniden  
30 erfolgt dabei, in Analogie zu der weiter oben beschriebenen  
Herstellung der endgruppenverschlossenen Fettalkoholpoly-  
ethylenglykolether.

...

Es wurde festgestellt, daß Gemische aus den Polyglykol-  
ethern der Formel I und den oben definierten endgruppen-  
verschlossenen Polyglycerinpolyglykolethern im Gewichts-  
verhältnis von 1 : 1 bis 9 : 1, vorzugsweise von 2,3 : 1  
bis 9 : 1 sich durch eine unerwartet starke schaumdrücken-  
5 de Wirkung auszeichnen. Diese Gemische erfüllen ebenfalls  
die gesetzlichen Anforderungen an die biologische Abbau-  
barkeit.

Die generelle Verwendung der genannten Polyglycerinpoly-  
glykolalkylether als schaumdrückende Zusätze in schwach-  
10 schäumenden Reinigungsmitteln ist Gegenstand einer  
Patentanmeldung vom gleichen Tage und nicht Gegenstand  
der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenver-  
schlossenen Polyglykolether der Formel I und die hier  
15 in Betracht kommenden Polyglycerinpolyglykolalkylether  
zeichnen sich durch ihre Alkali- und Säurestabilität aus.  
Die schaumverhindernde Wirkung der Verbindungen der  
Formel I in alkalischen bis schwach sauren Reinigungs-  
flotten ist zumindest ebenso gut wie die von vergleich-  
20 baren bekannten Schauminhibitoren. Die beschriebenen  
Gemische aus Verbindungen der Formel I und endgruppen-  
verschlossenen Polyglycerinethylenglykolethern sind den  
bekannten Schauminhibitoren überlegen.

Die Reinigungsmittel, in denen die endgruppenverschlossenen  
25 Polyglykolether erfindungsgemäß zur Anwendung kommen,  
können die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile, wie  
Netzmittel, Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Alkalien  
oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls  
auch antimikrobielle Wirkstoffe und/oder organische  
30 Lösungsmittel enthalten. Als Netzmittel kommen nicht-

ionogene oberflächenaktive Substanzen, wie Polyglykoether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden, und anionenaktive Netzmittel, wie Alkalimetall-, Amin- und Alkylolaminsalze von Fettsäuren, Alkylschwefelsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren in Betracht. An Gerüstsubstanzen und Komplexbildnern können die Reinigungsmittel vor allem Alkalimetallorthophosphate-, -polymerphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -glukonate sowie Zitronensäure, Nitriloessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren, Aminotri-(methylenphosphonsäure) und Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), Phosphonoalkanpolycarbonsäuren wie z. B. Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren enthalten. Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Flaschenreinigung, enthalten beträchtliche Mengen Ätzalkali in Form von Natrium- und Kaliumhydroxid. Wenn besondere Reinigungseffekte gewünscht werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, Benzinfraktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe, und freie Alkyloamine enthalten.

Unter Reinigungsmittel werden im Zusammenhang mit der Erfindung einmal die zur direkten Anwendung auf die zu reinigenden Substrate bestimmten wässrigen Lösungen verstanden. Daneben umfaßt der Begriff Reinigungsmittel auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und festen Mischungen.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können schwach sauer bis stark alkalisch sein.

...

Patentanmeldung D 6859 EP  
Anm.-Nr. 84 104 534.7

0124815  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 6a -

Die erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Polyglykolether werden den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, ausmacht.



## Beispiele

### Herstellung der endgruppenverschlossenen Alkylpolyglykoether

676 g (1 Mol) Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an n-Dodecanol, 185 g (2 Mol) n-Butylchlorid und 320 g 75-gewichtsprozentiger Natronlauge (6 Mol NaOH) wurden 4 Stunden lang bei 120°C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 300 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde solange mit Wasser von ca. 50°C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte. Durch Erhitzen auf 50°C im Wasserstrahlvakuum wurde nicht umgesetztes Butylchlorid und Wasser aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Es wurden 680 g n-Dodecylethylenglykolbutylether (n-Dodecanol + 10 EO + Butyl) erhalten. Die Hydroxylzahl des Produktes betrug 3,5.

In analoger Weise wurde eine Reihe von weiteren endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykoethern hergestellt. Diese Substanzen und das vorstehend beschriebene Produkt sind in der Tabelle I zusammen mit ihren Trübungspunkten in Wasser oder 1-gewichtsprozentigen NaOH-Lösung wiedergegeben.

Tabelle I

### 20 Endgruppenverschlossene Alkylpolyethylenglykoether

Produkt	Zusammensetzung	Tp(H <sub>2</sub> O) °C	Tp(NaOH) <sup>+</sup> °C
A	n-Dodecanol+9EO+ n-Butyl	-	16
B	n-Dodecanol+10EO+ n-Butyl	32	24
C	C <sub>8-14</sub> -Fettalkohol+9EO+ n-Butyl	-	16
D	C <sub>8-14</sub> -Fettalkohol+11EO+ n-Hexyl	5	< 5
E	C <sub>8-18</sub> -Fettalkohol+10EO+ n-Butyl	-	20
F	C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol+10EO+n-Butyl	-	21

<sup>+</sup>) gemessen in 1-gewichtsprozentiger NaOH-Lösung

...

### Herstellung der endgruppenverschlossenen Polyglycerinpolyethylenglykoether

In einem Hubrührautoklaven wurden 137 g Polyglycerin (Hydroxylzahl 961) in Gegenwart von 3 g Natriummethylat mit 1176 g Ethylenoxid  
5 (Gewichtsverhältnis 1 : 8,6) bei 180°C und 10 bar umgesetzt. Es wurden 1313 g Polyglycerinethylenglykoether mit einer Hydroxylzahl von 113 erhalten.

350 g des erhaltenen Produkts, 171 g n-Hexylchlorid und 228 g 75-gewichtsprozentige Natriumhydroxidlösung wurden 4 Stunden lang  
10 bei 120°C gerührt. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser von 50°C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte. Nicht umgesetztes Hexylchlorid und Wasser wurden aus dem Reaktionsgemisch durch Erhitzen auf 150°C im Wasserstrahlvakuum ent-  
15 fernt. Es wurden 281,5 g Polyglycerinpolyethylenglykolhexylether (1 GT Polyglycerin+ 8,6 GT EO + Butyl) erhalten. Die Hydroxylzahl des Produktes betrug 3,5.

In analoger Weise wurden weitere endgruppenverschlossene Polyglycerinpolyethylenglykoether hergestellt. Diese Substanzen und das vor-  
20 stehend beschriebene Produkt sind in der Tabelle II zusammen mit ihren Trübungspunkten in Wasser oder 1-gewichtsprozentiger NaOH-Lösung wiedergegeben.

...

Tabelle II

Endgruppenverschlossene Polyglycerinpolyethylenglykoether

Produkt	Zusammensetzung (PG=Polyglycerin; EO=Ethylenoxid)	Tp(H <sub>2</sub> O) °C	Tp(NaOH) <sup>+</sup> °C
5 G	1 GT PG + 4,3 GT EO + n-Butyl	-	21
H	1 GT PG + 5,0 GT EO + n-Butyl	-	28
I	1 GT PG + 5,7 GT EO + n-Butyl	-	40
J	1 GT PG + 5,7 GT EO + n-Hexyl	5	-
K	1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Butyl	-	45
10 L	1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Hexyl	15	-
M	1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Octyl	-	5
N	1 GT PG + 13,0 GT EO + n-Hexyl	20-31	-

<sup>+</sup>)gemessen in 1-gewichtsprozentiger NaOH-Lösung.

Beispiel 1

15 Prüfung der Antischaumwirkung erfolgte mit Testlösungen, die 1 Gewichtsprozent Natriumhydroxid und 0,03 Gewichtsprozent (300 ppm) Entschäumer enthielten. Diese Lösungen wurden im Verlauf der Tests in Sprüngen von jeweils 100 ppm steigende Mengen von Triethanolamin-tetrapropylenbenzolsulfonat als Testschäumer zugesetzt. Als Ent-  
20 schäumer wurden die Produkte A bis F und die Gemische

O) 9 Gewichtsteile A  
1 Gewichtsteil K

P) 9 Gewichtsteile A  
1 Gewichtsteil M

...

- 10 -

Q) 4 Gewichtsteile A  
1 Gewichtsteil L

geprüft. Als Vergleichssubstanz wurde

R) Ethylendiamin + 30 EO + 30 PO

5 (PO = Propylenoxid) eingesetzt.

Jeweils 200 ml der Testlösungen wurden bei 65°C in der Schaumschlag-  
apparatur nach DIN 53 902 geprüft. Das Schaumvolumen in ml wurde je-  
weils 5 Sekunden nach einer Serie von 100 Schlägen in 100 Sekunden  
abgelesen. Für jede Testschäumerkonzentration wurde ein Durchschnitts-  
wert aus 5 Einzelmessungen ermittelt. Aus den erhaltenen Ergeb-  
nissen ist in der zweiten Spalte der nachstehenden Tabelle 1 jeweils  
das Schaumvolumen angegeben, das bei einer Testschäumerkonzentration  
von 1200 ppm beobachtet wurde. Als zweiter repräsentativer Meßwert  
ist in der dritten Spalte der Tabelle III die Testschäumerkonzentra-  
tion angegeben, bei der zum ersten Mal ein Schaumvolumen über 200 ml  
gemessen wurde.

Tabelle III

Entschäumer	ml Schaum bei 1200 ppm Testschäumer	ppm Testschäumer bei >200 ml Schaum
20	40	2000
B	50	1800
C	50	1800
D	60	1600
E	60	1600
25	35	2000
O	40	2000
P	30	2400
Q	40	2800
R (Vergleich)	40	1800

Beispiel 2

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges festes Flaschenreinigungsmittel folgender Zusammensetzung (GT = Gewichtsteile) hergestellt:

- 5            80 GT Ätznatron
- 12 GT Natriumtripolyphosphat
- 5 GT Natriumsilikat (Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 3,35$ )
- 3 GT Produkt B

- 10        Mit einer 1-gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden Milchflaschen bei  $80^\circ\text{C}$  in einer handelsüblichen Flaschenreinigungsanlage mit einer Laugenzone und einer Stundenleistung von 18 000 Flaschen gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

Beispiel 3

- 15        Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges festes Wirkstoffgemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

- 80 GT Natriumtripolyphosphat
- 20 GT Produkt D

- 20        In einer Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugenzonen und einer Stundenleistung von 80 000 Flaschen wurden bei  $85^\circ\text{C}$  Bierflaschen gereinigt. Die Bierflaschen waren mit Papieretiketten unter Verwendung eines Kaseinleims etikettiert, der sonst zu starkem Schäumen in den Tauchbädern führt. Wurde als Reinigungslösung 1,5-gewichtsprozentige Natronlauge eingesetzt, die 0,15 Gewichtsprozent des oben beschriebenen
- 25        Wirkstoffgemisches enthielt, so konnte die Anlage ohne störende Schaumentwicklung betrieben werden.

#### Beispiel 4

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges Wirkstoffgemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

- 5                    40 GT Na-Ethylendiamintetraacetat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 30 GT Natriumglukonat
- 10 GT Produkt F

10 In einer handelsüblichen Flaschenreinigungsanlage mit zwei getrennten Laugenzonen und einer Stundenleistung von 24 000 Flaschen wurden Weinflaschen bei 85°C gereinigt. Als Reinigungslösung wurde 1,5-gewichtsprozentige Natronlauge verwendet, der 0,5 Gewichtsprozent des oben beschriebenen Konzentrates zugesetzt worden waren. Die Reinigung verlief ohne störende Schaumentwicklung. Die durchgesetzten Flaschen waren einwandfrei gereinigt.

#### 15 Beispiel 5

Durch Auflösen der Komponenten in Phosphorsäure wurde ein Reinigungsmittelkonzentrat der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 5 GT Aminotri-(methylenphosphonsäure)
- 10 GT 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
- 20                    5 GT Phosphonobutantricarbonsäure
- 27 GT Produkt A
- 3 GT Produkt M
- 10 GT Ethanol
- 40 GT Phosphorsäure, 75 Gewichtsprozent

25 In einer konventionellen Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugebädern wurden Mineralwasserflaschen bei 80°C gereinigt. Als Reinigungslösung diente eine 2-gewichtsprozentige Natronlauge, der 0,1 Gewichtsprozent des oben beschriebenen Konzentrates zugesetzt worden war. Die Reinigung verlief ohne störende Schaumentwicklung. Die durchgesetzten

30 Flaschen waren einwandfrei gereinigt.

### Beispiel 6

Für die Reinigung von metallischen Oberflächen im Spritzverfahren wurde ein lagerstabiles Reinigungsmittel der nachstehenden Zusammensetzung durch mechanisches Vermischen der Komponenten hergestellt:

- 5            80 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
- 16 GT Natriumtripolyphosphat
- 4 GT Kokosamin + 12 EO
- 1 GT Produkt A

- Die Schaumbildung und der Schaumzufall einer 2-gewichtsprozentigen
- 10   Lösung dieses Reinigungsmittels wurde nach DIN 53 902 bei 60°C im Vergleich zu einem Mittel ohne Zusatz von Produkt A, jedoch sonst gleicher Zusammensetzung geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

15

Reinigungsmittel	ml Schaum nach min.			
	0	1	2	10
Vergleich	530	140	0	0
erfindungsgemäß	170	15	0	0

### 20   Beispiel 7

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein Tauchentfettungsmittel für metallische Werkstoffe folgender Zusammensetzung hergestellt:

...

- 40 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
- 35 GT Natriumcarbonat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 2,5 GT Natriumalkylbenzolsulfonat
- 5 2,5 GT Nonylphenol + 14 EO
- 4,5 GT Produkt D
- 0,5 GT Produkt J

Mit einer 4-gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden fettverschmutzte Formteile aus Stahl bei 60°C im Tauchverfahren  
10 gereinigt. Die Entfettungswirkung war sehr gut; es wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

#### Beispiel 8

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstables Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zu-  
15 sammensetzung hergestellt:

- 30 GT Natriumcaprylat
- 10 GT Borax
- 14 GT Natriumtripolyphosphat
- 10 GT Triethanolamin
- 20 2 GT Monoethanolamin
- 6 GT Produkt C
- 78 GT Wasser

Mit einer 1,5-gewichtsprozentigen Lösung des Reinigungsmittels (pH-Wert 8,5) wurden Eisenoberflächen bei 50 - 55°C im Spritz-  
25 verfahren gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung trat keine störende Schaumentwicklung auf.

...



Beispiel 9

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstables Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung erhalten:

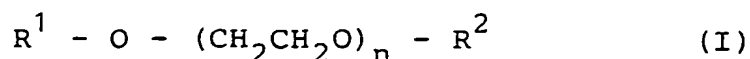
- 5            25 GT Diethanolaminsalz der Isononsäure
- 20 GT Diethanolamin
- 1 GT Benztriazol
- 4 GT Produkt C
- 50 GT Wasser

10

Eine 1-gewichtsprozentige Lösung dieses Reinigungsmittels wurde bei 50 - 55°C zur Spritzreinigung von Graugußteilen eingesetzt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Polyethylenglykolethern der Formel I,



in der  $R^1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $n$  eine Zahl von 7 bis 12 bedeutet, als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.

2. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I  $n$  eine Zahl von 8 bis 10 bedeutet.
3. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I  $R^2 = n$ -Butyl und  $n = 9$  ist.
4. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische aus Polyethylenglykolethern der Formel I und Polyethylenglykolethern, wie sie durch Anlagerung von 4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an 1 Gewichtsteil Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl von 900 bis 1200 und anschließende Veretherung der freien Hydroxylgruppen mit Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen erhältlich sind, im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 9 : 1, vorzugsweise 2,3 : 1 bis 9 : 1, als schaumdrückende Zusätze eingesetzt.
5. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die endgruppenverschlossenen Polyglykolether in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm ausmacht.